

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/094965 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22 (MATSUURA, Masahide) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市 上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04485
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 8 日 (08.05.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-155290 2001 年 5 月 24 日 (24.05.2001) JP
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松浦 正英
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: An organic electroluminescence element comprising a luminous layer or a plurality of layers of organic medium containing a luminous layer formed between a pair of electrodes, and including in the organic medium a luminous material consisting of an organometallic complex containing heavy metal, characterized in that the organic medium contains an amine derivative having a specific structure, the organic electroluminescence element being high in luminous efficiency at a brightness as high as at least several thousand cd/m<sup>2</sup> and low in power consumption.

(57) 要約:

本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機媒体を形成してなり、該有機媒体内に重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機媒体内に特定の構造を有するアミン誘導体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子であり、数千 cd/m<sup>2</sup> 以上の高輝度においても発光効率が高く、消費電力が低い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

## 明 細 書

## 有機エレクトロルミネッセンス素子

## 技術分野

本発明は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、高輝度でも発光効率が高く、消費電力が低い有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

従来の有機EL素子の構成としては、様々なものが知られているが、例えば、特開昭63-295695号公報には、ITO（インジウムチンオキシド）／正孔輸送層／発光層／陰極の素子構成の有機EL素子において、正孔輸送層の材料として、芳香族第三級アミンを用いることが開示されており、この素子構成により、20V以下の印加電圧で数百cd/m<sup>2</sup>の高輝度が可能となった。さらに、蛍光性発光ドーパントであるイリジウム錯体を発光層にドーパントとして用いることにより、輝度数百cd/m<sup>2</sup>以下では、発光効率が約40ルーメン/W以上であることが報告されている（T. Tsutsui, et. al. Jpn. J. Appl. Phys Vol. 38(1999)p

p. L1502-L1504)。

また、有機EL素子をフラットパネルディスプレイなどへ応用する場合、発光効率を改善し、低消費電力化することが求められているが、上記素子構成では、発光輝度向上とともに、発光効率が著しく低下するという欠点を有しており、そのためフラットパネルディスプレイの消費電力が低下しないという問題がある。特に、パッシブ駆動の場合、実用上、瞬間的に数千 $\text{cd}/\text{m}^2$ 以上の輝度が必要となるため、高輝度域での発光効率を向上させることが重要であった。しかしながら、現状用いられている正孔輸送材料では、高輝度域において3重項の失活過程が支配的となるため、発光効率の減少は、改善できていなかった。

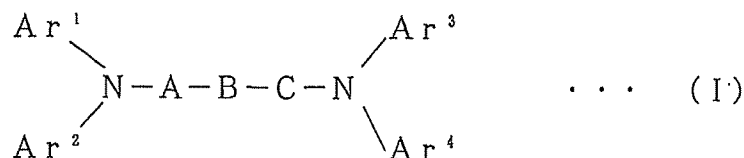
#### 発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、数千 $\text{cd}/\text{m}^2$ 以上の高輝度においても発光効率が高く、消費電力が低い有機EL素子を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機EL素子用材料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(I)、(I')、(I'')、(II)及び(III)で表されるアミン誘導体、好ましくはポリアセン系縮合芳香族構造を含まないアリールアミン誘導体又はポリアリールアミン誘導体を利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

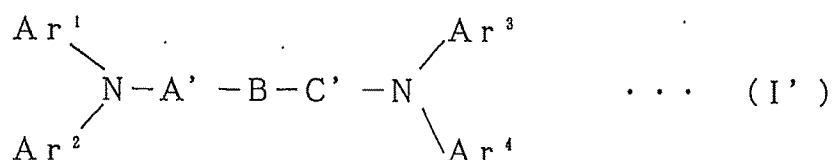
すなわち、本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機媒体を形成してなり、該有機媒体内に重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する有機EL素子において、該有機媒体内に下記一般式(I)、(I')又は(I'')で表されるアミン誘導体を含有することを特徴とする有機EL素子を提供するものである。

一般式(I)



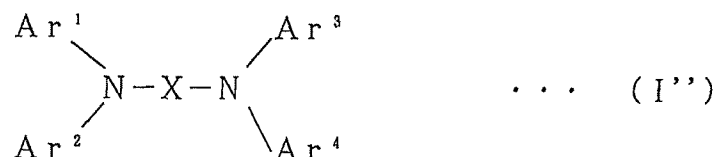
(式中、Bは、置換もしくは無置換のトリアリールアミノ基、置換もしくは無置換のジアミノアリール基、置換若しくは無置換の芳香族環基、置換若しくは無置換のポリフェニル基又は置換若しくは無置換のカルバゾリル基であり、A及びCは、それぞれ独立に、単結合又は炭素数6～40のアリーレン基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は、置換もしくは無置換のアリール基である。ただし、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>のうち少なくとも2つがジアリールアミノ基及び／又はポリフェニル基を有する。また、前記ポリフェニル基は、フェニル基同士が単結合又は連結基で結合し、環状構造を形成していてもよい。)

一般式 (I')



(式中、Bは前記と同じ、A'及びC'は、それぞれ独立に、炭素数6～40のアリーレン基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は、置換もしくは無置換のアリール基である。ただし、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>のうち少なくとも2つがジアリールアミノ基及び／又はナフチル基を有する。)

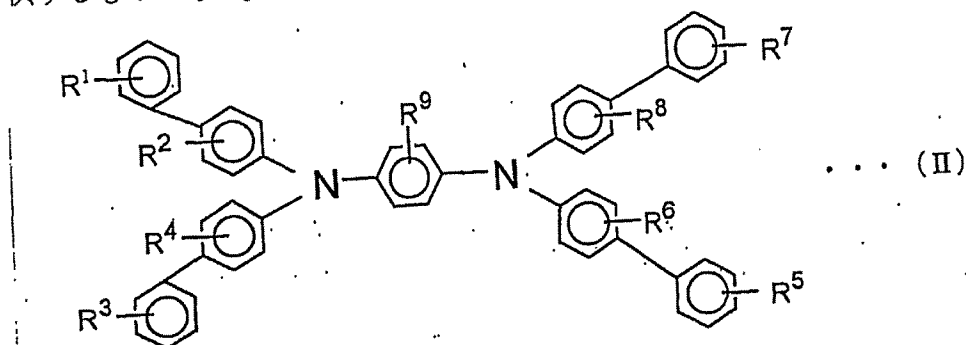
一般式 (I'')



(式中、Xは、置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリーレン基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は、置換もしくは無置換のアリール基である。)

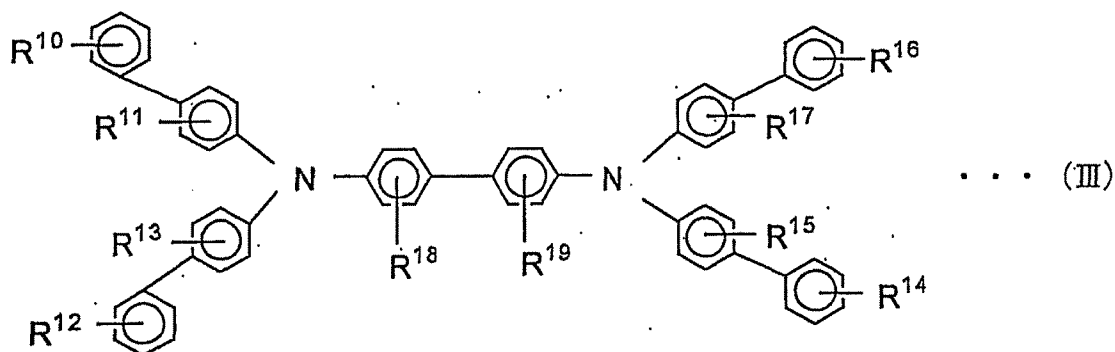
ただし、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  のうち少なくとも2つがポリフェニル基を有する。また、前記ポリフェニル基は、フェニル基同士が単結合又は連結基で結合し、環状構造を形成していてもよい。)

また、本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機媒体を形成してなり、該有機媒体内に重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する有機EL素子において、該有機媒体内に下記一般式(II)で表されるp-フェニレンジアミン誘導体を含有することを特徴とする有機EL素子を提供するものである。



(式中、 $R^1 \sim R^9$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数1~6のフェニル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^2$  と  $R^4$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^5$  と  $R^6$ 、 $R^6$  と  $R^8$ 、 $R^7$  と  $R^8$ 、 $R^2$  と  $R^9$ 、 $R^4$  と  $R^9$ 、 $R^6$  と  $R^9$  及び  $R^8$  と  $R^9$  は、それぞれ結合して環を形成していてもよい。)

さらに、本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機媒体を形成してなり、該有機媒体内に重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する有機EL素子において、該有機媒体内に下記一般式(III)で表される4,4'-ビフェニレンジアミン誘導体を含有することを特徴とする有機EL素子を提供するものである。



(式中、 $R^{10} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～6のフェニル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{11}$ と $R^{13}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{14}$ と $R^{15}$ 、 $R^{15}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{17}$ 、 $R^{18}$ と $R^{19}$ 、 $R^{11}$ と $R^{18}$ 、 $R^{17}$ と $R^{19}$ 、 $R^{13}$ と $R^{18}$ 及び $R^{15}$ と $R^{19}$ は、それぞれ結合して環を形成していてもよい。)

さらに、本発明は、一対の電極間に、少なくとも正孔輸送材料を含有する正孔輸送層と、重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する発光層とからなる有機媒体を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送材料がポリアセン系縮合芳香族構造を含まないアリールアミン誘導体又はポリアリールアミン誘導体からなることを特徴とする有機EL素子を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

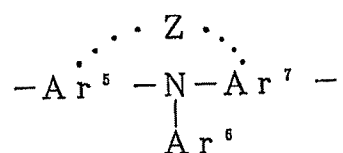
本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機媒体を形成してなり、該有機媒体内に重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する有機EL素子において、該有機媒体内に前記一般式(I)、(I')、(I'')、(II)又は(III)で表されるアミン誘導体を含有する。

前記一般式(I)又は(I')で表されるアミン誘導体において、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ のうち、少なくとも2つは置換もしくは無置換のフェニル基が2～4個連結した構造を有することが好ましく、置換もしくは無置換のビ

フェニル基を有するとさらに好ましい。また、(I) 又は (I'') 式の  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  における、ポリフェニル基とは、2つ以上フェニル基が連結した構造を言う。また、前記ポリフェニル基は、フェニル基同士が単結合又は、アルキレン基、ビニレン基、シリレン基等の連結基で結合し、環状構造を形成していてもよい。

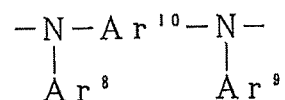
前記一般式 (I)、(I') 又は (I'') において、アリール基としては、フェニル基、ビフェニルイル基、ターフェニルイル基及びフルオレンイル基等が挙げられ、置換されていてもよい。アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基及びフルオレンジール基等が挙げられる。

また、前記一般式 (I) の B における、トリアリールアミノ基は、



で表され、 $Ar^5$  及び  $Ar^7$  は炭素数 6～40 のアリーレン基であり、ポリフェニレン基又は置換されていてもよいフルオレンジール基が好ましく、 $Ar^6$  は炭素数 6～40 のアリール基であり、置換されていてもよいポリフェニル基又は置換されていてもよいフルオレンイル基が好ましい。Z は、結合基を表し、アルキレン、ビニレン、シリレンが挙げられる。

さらに、前記一般式 (I) の B における、ジアミノアリール基は、



で表され、 $Ar^8$  及び  $Ar^9$  は炭素数 6～40 のアリール基であり、置換されていてもよいポリフェニル基又は置換されていてもよいフルオレンイル基が好ましく、 $Ar^{10}$  は炭素数 6～40 のアリーレン基であり、ポリフェニレン基又は置換されていてもよいフルオレンジール基が好ましい。

本発明の有機 EL 素子の構造としては、例えば、①陽極／有機発光層／陰極、

②陽極／正孔輸送層／有機発光層／陰極、③陽極／有機発光層／電子注入層／陰極、④陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などが挙げられ、本発明の有機EL素子は、一対の電極（陽極と陰極）により扶持された有機媒体（①の素子においては有機発光層、②の素子においては正孔輸送層及び有機発光層、③の素子においては有機発光層及び電子注入層、④の素子においては正孔輸送層、有機発光層及び電子注入層）の少なくとも一層が、前記一般式一般式（I）、（I'）、（I''）、（II）又は（III）で表されるアミン誘導体を含んでいれば、上記①～④のいずれの構成であってもよい。

本発明の有機EL素子において、前記一般式（I）、（I'）、（I''）、（II）又は（III）で表されるアミン誘導体は、前記有機発光層又は正孔輸送層に含有されることが好ましく、特に正孔輸送層の正孔輸送材料として使用されると好ましい。

この正孔輸送層は、前記アミン誘導体のみからなる単層構造でもよいし、前記アミン化合物と、公知の正孔輸送層材料からなる層との複層構造であってもよい。また、前記アミン誘導体と公知の正孔輸送層材料との混合物からなる層を含む単層構造又は複層構造であってもよい。

前記アミン誘導体を含む正孔輸送層は、前記アミン誘導体と、必要に応じて他の正孔輸送層材料とを用い、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピコート法などにより形成することができる。さらには、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリエステルなどの透明ポリマーに、前記アミン誘導体を分散させた溶液を用いたキャスト法、塗布法あるいはスピコート法その他、透明ポリマーとの同時蒸着などによっても形成することができる。

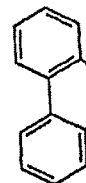
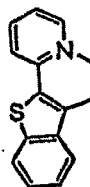
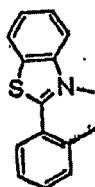
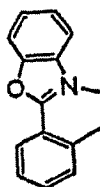
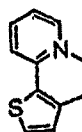
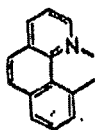
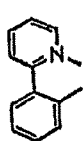
また、有機発光層は、前記アミン誘導体のみからなる単層構造でもよいし、前記アミン化合物と、公知の有機発光材料からなる層との複層構造であってもよい。また、前記アミン誘導体と公知の有機発光材料との混合物からなる層を含む単層構造又は複層構造であってもよい。



前記アミン誘導体を含む正孔輸送層は、前記アミン誘導体と、必要に応じて他の有機発光材料とを用い、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法などにより形成することができる。

本発明の有機EL素子において、前記アミン誘導体及び重金属を含有する有機金属錯体以外は、従来の有機EL素子に使用される材料を用いて製造すればよい。

重金属を含有する有機金属錯体は、特に限定されないが、発光性ドーパントとして機能することが好ましい。重金属としては、例えば、Ir、Pt、Pd、Ru、Rh、Mo又はReが挙げられる。また、有機金属錯体の配位子としては、C、Nが金属に配位又は結合する配位子（CN配位子）があり、例えば、



及びこれらの置換誘導体が挙げられ、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、ポリフェニル基又はナフチル基等が挙げられる。

好ましい有機金属錯体としては、前記配位子が前記金属に2～4個配位したものが好ましく、配位子が前記CN配位子のみからなるものに加え、CN配位子と、Oが結合又は配位する配位子、例えば、ジケトン誘導体、アルキル－O－、アリール－O－などの混合した配位子とを保有する有機金属錯体も好ましい。

また、前記有機金属錯体は、3重項関与性の発光特性を有することが好ましく

、室温下で3重項関与性の発光特性を有することが好ましい。この3重項関与の発光では、前記アミン誘導体が、ナフタレン、アントラセンなどのポリアセン系縮合環構造を含む割合が少ないため、3重項励起状態を失活させる過程を低下させ、3重項関与の発光を高効率に行なうことができるため、低消費電力の素子が得られる。

さらに、前記有機金属錯体からなる発光材料は、燐光性の発光材料であることが好ましい。

本発明の有機EL素子において、有機発光層の主材料は特に限定されるものではなく、公知の材料を用いることができる。例えば、前記アミン誘導体、カルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系及びベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物又はジスチリルベンゼン系化合物などの薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。

また、有機発光層の主材料の3重項準位エネルギーは、重金属を含有する有機金属錯体の3重項準位エネルギーよりも大きいことが好ましい。このような関係により、発光層の主材料のエネルギーが効率よく有機金属錯体へ移動し、発光効率がより向上するためである。

本発明の有機EL素子において、電子注入層は特に限定させるものではなく、従来知られている材料を用いることができる。例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(8-キノリノラート)ガリウム、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体又はチオピランジオキサイド誘導体などが挙げられる。電子注入層は、単層でも複層構成でもよい。電子注入層は、正孔障壁特性(発光層に正孔を閉じ込める機能、すなわち発光層に用いられている材料のイオン化ポテンシャル値より大

きなイオン化ポテンシャル値)を有する正孔障壁層を有していてもよく、正孔障壁特性を有する具体的な化合物としてフェナントロリン誘導体等が挙げられる。また、電子注入層には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ化合物、アルカリ土類化合物、希土類化合物、有機化合物配位のアルカリ金属等を添加して、電子注入輸送性を強化すると、さらに高い発光効率を得ることができる。

また、本発明の有機EL素子は、必要に応じて、正孔輸送層及び電子注入層に無機材料を添加してもよい。

本発明の有機EL素子は、基板により支持されることが好ましい。基板の材料については、特に制限はなく、公知の有機EL素子に慣用されているもの、例えば、ガラス、透明プラスチック又は石英などからなるものを用いることができる。

陽極の材料としては、仕事関数が4 eV以上と大きい金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>又はZnO等の誘電性透明材料が挙げられる。陽極は、例えば蒸着法やスパッタリング法などの方法で、前記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。有機発光層からの発光を陽極より取り出す場合、陽極の透過率は10%より大きいことが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

陰極の材料としては、仕事関数が4 eV以下と小さい金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としては、ナトリウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/銅混合物、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、インジウムなどが挙げられる。この陰極は、蒸着法やスパッタリング法などの方法で、前記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。有機発光層からの発光を陰極より取り出す場合、陰極の透過率は10%より大きいことが好ましい。また、陰極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好

ましい。陰極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは50～200 nmの範囲で選択される。

なお、有機発光層からの発光を効率よく取り出すために、前記陽極及び陰極の少なくとも一方は透明又は半透明物質により形成することが好ましい。

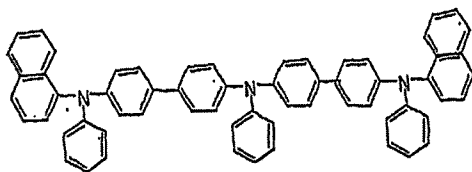
以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

25 mm×75 mm×1.1 mm厚のITO (In-Sn-O) 透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄を行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、酸素-アルゴンの混合雰囲気下、プラズマ洗浄を行った。次に、透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚50 nmの一般式(I')で表される下記化合物1を成膜した。この化合物1膜は正孔輸送層として機能する。この膜上に、4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)とトリス-(2-フェニルピリジル)イリジウム(Ir(Ppy))を組成比8重量%に制御して、二元蒸着して成膜した。この膜は、発光層として機能する。次に、この発光層上に、膜厚10 nmの2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)及び膜厚40 nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(Alq膜)を積層し、成膜した。BCP膜は正孔障壁層として、Alq膜は、電子注入層として機能する。その後、アルカリ金属であるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を製造した。

得られた有機EL素子について、電圧、電流を変えて、発光輝度を測定し、発光輝度10000 cd/m<sup>2</sup>時の発光効率(= (輝度) / (電流密度))を算出

したところ  $35 \text{ cd/A}$  であった。

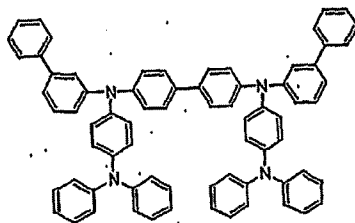


化合物1

## 実施例 2

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、一般式 (I) で表される下記化合物 2 を使用した以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、電圧、電流を変えて、発光輝度を測定し、発光輝度  $10000 \text{ cd/m}^2$  時の発光効率 (= (輝度) / (電流密度)) を算出したところ  $37 \text{ cd/A}$  であった。

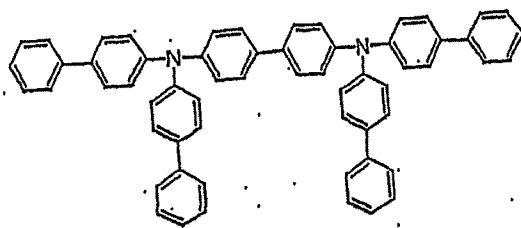


化合物2

## 実施例 3

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、一般式 (I) で表される下記化合物 3 を使用した以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、電圧、電流を変えて、発光輝度を測定し、発光輝度  $10000 \text{ cd/m}^2$  時の発光効率 (= (輝度) / (電流密度)) を算出したところ  $50 \text{ cd/A}$  であった。

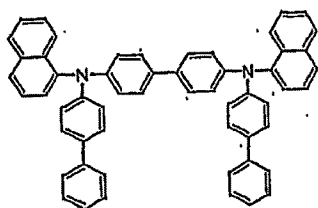


化合物3

## 実施例 4

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、一般式 (I'') で表される下記化合物 4 を使用した以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、電圧、電流を変えて、発光輝度を測定し、発光輝度  $10000 \text{ cd/m}^2$  時の発光効率 (= (輝度) / (電流密度)) を算出したところ  $40 \text{ cd/A}$  であった。

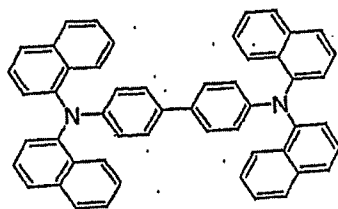


化合物 4

## 比較例 1

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、下記化合物 5 を使用した以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、電圧、電流を変えて、発光輝度を測定し、発光輝度  $10000 \text{ cd/m}^2$  時の発光効率 (= (輝度) / (電流密度)) を算出したところ  $25 \text{ cd/A}$  であった。



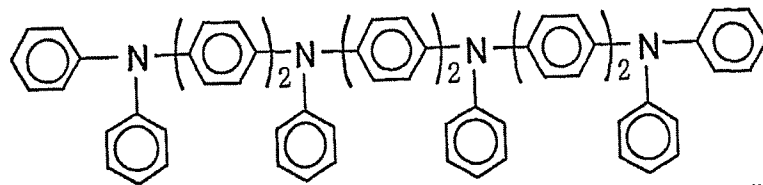
化合物 5

## 実施例 5

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、一般式 (I) で表される下記化合物 6 を使用した以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、電圧、電流を変えて、発光輝度を測定し、発

光輝度  $10000 \text{ cd/m}^2$  時の発光効率 (= (輝度) / (電流密度)) を算出したところ  $40 \text{ cd/A}$  であった。

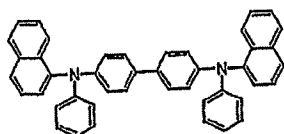


化合物 6

## 比較例 2

実施例 1 において、化合物 1 の代わりに、下記化合物 NPD を使用した以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子について、電圧、電流を変えて、発光輝度を測定し、発光輝度  $10000 \text{ cd/m}^2$  時の発光効率 (= (輝度) / (電流密度)) を算出したところ  $20 \text{ cd/A}$  と、実施例 1～5 に比べ発光効率が劣るものであった。



NPD

なお、実施例 2、実施例 3 及び実施例 5 においては、ポリアセン系縮合芳香族構造を含まないアリールアミン誘導体又はポリアリールアミン誘導体を正孔輸送層材料として用いているため、特に発光効率が低い。

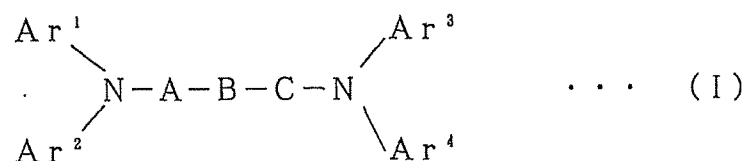
## 産業上の利用可能性

以上、詳細に説明したように、本発明の有機 EL 素子は、数千  $\text{cd/m}^2$  以上の高輝度においても発光効率が高く、消費電力が低いものである。このため、フラットパネルディスプレイなど、高輝度で使用する素子に極めて有用である。

## 請求の範囲

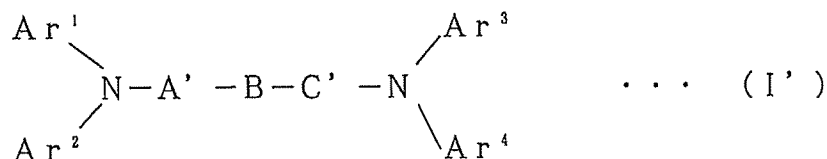
1. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機媒体を形成してなり、該有機媒体内に重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機媒体内に下記一般式（I）、（I'）又は（I''）で表されるアミン誘導体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式（I）



（式中、Bは、置換もしくは無置換のトリアリールアミノ基、置換もしくは無置換のジアミノアリール基、置換若しくは無置換の芳香族環基、置換若しくは無置換のポリフェニル基又は置換若しくは無置換のカルバゾリル基であり、A及びCは、それぞれ独立に、単結合又は炭素数6～40のアリーレン基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は、置換もしくは無置換のアリール基である。ただし、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>のうち少なくとも2つがジアリールアミノ基及び／又はポリフェニル基を有する。また、前記ポリフェニル基は、フェニル基同士が単結合又は連結基で結合し、環状構造を形成していてもよい。）

一般式（I'）

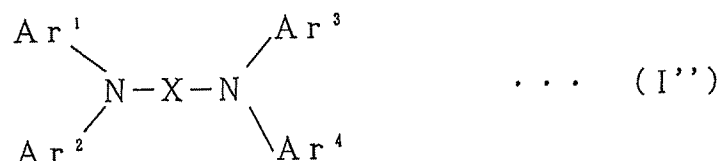


（式中、Bは前記と同じ、A'及びC'は、それぞれ独立に、炭素数6～40のアリーレン基であり、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は、置換もしくは無置換



換のアリール基である。ただし、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  のうち少なくとも2つがジアリールアミノ基及び／又はナフチル基を有する。）

一般式 (I'')

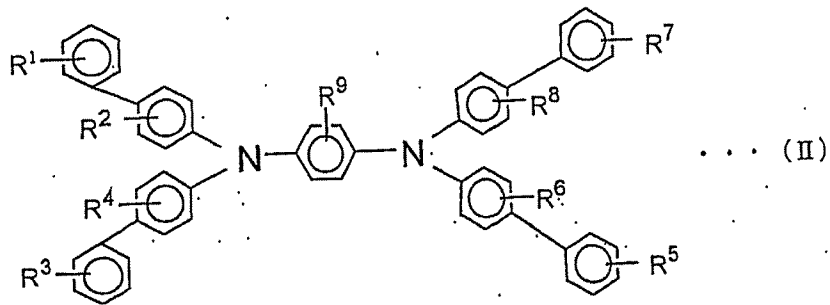


(式中、Xは、置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリーレン基であり、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、置換もしくは無置換のアリール基である。ただし、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  のうち少なくとも2つがポリフェニル基を有する。また、前記ポリフェニル基は、フェニル基同士が単結合又は連結基で結合し、環状構造を形成していてもよい。)

2. 前記一般式 (I) 又は (I') で表されるアミン誘導体において、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  のうち、少なくとも2つは置換もしくは無置換のフェニル基が2～4個連結した構造を有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

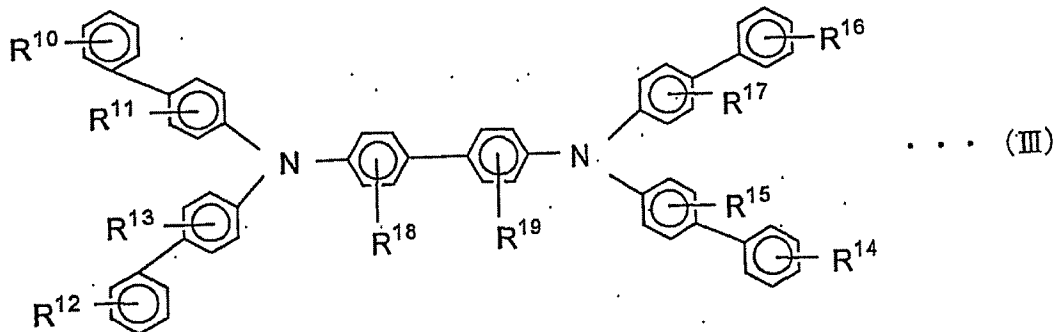
3. 前記一般式 (I)、(I') 又は (I'') で表されるアミン誘導体において、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  及び  $Ar^4$  のうち、少なくとも2つは置換もしくは無置換のビフェニル基を有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機媒体を形成してなり、該有機媒体内に重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機媒体内に下記一般式 (II) で表される p-フェニレンジアミン誘導体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。



(式中、 $R^1 \sim R^9$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基又は炭素数 1～6 のフェニル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^2$  と  $R^4$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^5$  と  $R^6$ 、 $R^6$  と  $R^8$ 、 $R^7$  と  $R^8$ 、 $R^2$  と  $R^9$ 、 $R^4$  と  $R^9$ 、 $R^6$  と  $R^9$  及び  $R^8$  と  $R^9$  は、それぞれ結合して環を形成していてもよい。)

5. 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機媒体を形成してなり、該有機媒体内に重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機媒体内に下記一般式 (III) で表される 4, 4'-ビフェニレンジアミン誘導体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。



(式中、 $R^{10} \sim R^{19}$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基又は炭素数 1～6 のフェニル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、 $R^{10}$  と  $R^{11}$ 、 $R^{11}$  と  $R^{13}$ 、 $R^{12}$  と  $R^{13}$ 、 $R^{14}$  と  $R^{15}$ 、 $R^{15}$  と  $R^{17}$ 、 $R^{16}$  と  $R^{17}$ 、 $R^{18}$  と  $R^{19}$ 、 $R^{11}$  と  $R^{18}$ 、 $R^{17}$  と  $R^{19}$ 、 $R^{13}$  と  $R^{18}$  及び  $R^{15}$  と  $R^{19}$  は、それぞれ結合して環を形成していてもよい。)

6. 一对の電極間に、少なくとも正孔輸送材料を含有する正孔輸送層と、重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料を含有する発光層とからなる有機媒体を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送材料がポリアセン系縮合芳香族構造を含まないアリールアミン誘導体又はポリアリールアミン誘導体からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

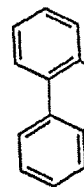
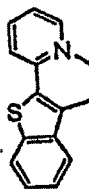
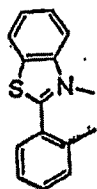
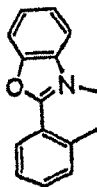
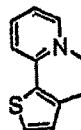
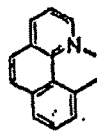
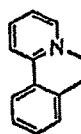
7. 前記一般式 (I)、(I')、(I'')、(II) 又は (III) で表されるアミン誘導体を正孔輸送材料として用いることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 前記重金属を含有する有機金属錯体からなる発光材料が、燐光性の発光材料であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記発光層を形成する主材料の 3 重項準位エネルギーが、重金属を含有する有機金属錯体の 3 重項準位エネルギーよりも大きいことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記重金属が、Ir、Pt、Pd、Ru、Rh、Mo 及び Re の中から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 前記重金属を含有する有機金属錯体の配位子に、



及びこれらの置換誘導体の中から選ばれる少なくとも一種類が含まれることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 前記有機金属錯体が、重金属に前記配位子が 2 ～ 4 個配位したものであることを特徴とする請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04485

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2001-313178 A (Pioneer Electronic Corp.), 09 November, 2001 (09.11.01), (Family: none)	1-12
Y	JP 11-149986 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims; Par. Nos. [0007] to [0010] (Family: none)	1-12
Y	EP 891121 A1 (TDK Corp.), 13 January, 1999 (13.01.99), & WO 98/30071 A1	1-12
Y	JP 9-301934 A (Chemipro Kasei Kabushiki Kaisha), 25 November, 1997 (25.11.97), Claims (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
31 July, 2002 (31.07.02)Date of mailing of the international search report  
13 August, 2002 (13.08.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04485

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 721935 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 July, 1996 (17.07.96), & WO 95/9147 A1 & US 5837166 A & JP 7-510209 A	1-12
Y	JP 10-102052 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1-12
Y	JP 9-194441 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims; Par. No. [0012] (Family: none)	1-12
Y	WO 01/34584 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 17 May, 2001 (17.05.01), & JP 2001-131162 A	1-12
Y	EP 915143 A (Chisso Corp.), 12 May, 1999 (12.05.99), & WO 98/00474 A1	1-12
Y	M.A. BALDO et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophorescence", Applied Physics Letters, 1999, Vol.75, No.1, pages 4 to 6	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	JP 2001-313178 A(パイオニア株式会社)2001.11.09 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 11-149986 A(三菱化学株式会社)1999.06.02、特許請求の範囲と 【0007】欄～【0010】欄(ファミリーなし)	1-12
Y	EP 891121 A1(TDK Corp.)1999.01.13 &WO 98/30071 A1	1-12
Y	JP 9-301934 A(ケミプロ化成株式会社)1997.11.25、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	31.07.02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 渡辺 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 721935 A1(出光興産株式会社)1996.07.17 &WO 95/9147 A1 &US 5837166 A &JP 7-510209 A	1-12
Y	JP 10-102052 A(出光興産株式会社)1998.04.21、特許請求の範囲と【0014】欄(ファミリーなし)	1-12
Y	JP 9-194441 A(出光興産株式会社)1997.07.29、特許請求の範囲と【0012】欄(ファミリーなし)	1-12
Y	WO 01/34584 A1(Japan Science and Technology Corp.)2001.05.17 &JP 2001-131162 A	1-12
Y	EP 915143 A(Chisso Corp.)1999.05.12 &WO 98/00474 A1	1-12
Y	M.A.BALDO et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophoresence", Applied Physics Letters, 1999, Vol. 75, No. 1, P. 4-6	1-12